

**PATENT ABSTRACTS OF JAPAN**(11)Publication number : **2000-187318**(43)Date of publication of application : **04.07.2000**

---

(51)Int.Cl.                      **G03F 7/027**  
                                    **B41N 1/14**  
                                    **G03F 7/004**  
                                    **G03F 7/023**

---

(21)Application number : **10-364091**(71)Applicant : **FUJI PHOTO FILM CO LTD**(22)Date of filing : **22.12.1998**(72)Inventor : **KIMURA TAKESHI**  
**FUJITA OSAMU**

---

**(54) POSITIVE PHOTSENSITIVE COMPOSITION FOR INFRARED LASER BEAM****(57)Abstract:**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a positive photosensitive composition for infrared laser beams to be used for directly forming a positive printing plate hardly soluble in unexposed parts even in the case of using a developing solution high in development activity and enhanceable in image discrimination and good in development latitude.

**SOLUTION:** The positive photoresist composition for infrared laser beams is characterized by containing (a) a material absorbing light and generating heat, (b) an aqueous alkali-soluble polymer having phenolic hydroxyl groups, and (c) a polymer of (meth) acrylate monomer having 2 or 3 3-20 C perfluoroalkyl groups.

---

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-187318

(P2000-187318A)

(43) 公開日 平成12年7月4日 (2000.7.4)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーマコード (参考)
G 0 3 F 7/027	5 0 2	G 0 3 F 7/027	5 0 2 2 H 0 2 5
B 4 1 N 1/14		B 4 1 N 1/14	2 H 1 1 4
G 0 3 F 7/004	5 0 5	G 0 3 F 7/004	5 0 5
7/023	5 1 1	7/023	5 1 1

審査請求 未請求 請求項の数3 O L (全 20 頁)

(21) 出願番号 特願平10-364091

(22) 出願日 平成10年12月22日 (1998.12.22)

(71) 出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社

神奈川県南足柄市中沼210番地

(72) 発明者 木村 岳司

静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写

真フイルム株式会社内

(72) 発明者 藤田 修

静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写

真フイルム株式会社内

(74) 代理人 100079049

弁理士 中島 淳 (外3名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 赤外線レーザー用ポジ型感光性組成物

(57) 【要約】

【課題】 現像液活性の強い現像液を用いても、非露光部が溶解され難く、画像のディスクリミネーションを向上でき、現像ラチチュードの良好なダイレクト製版用の赤外線レーザー用ポジ型感光性組成物の提供。

【解決手段】 (a) 光を吸収し熱を発生する物質、

(b) フェノール性水酸基を有するアルカリ水溶液可溶性高分子化合物、(c) 分子中に炭素数3~20のパーフルオロアルキル基を2又は3個有する(メタ)アクリレート単量体を重合成分とする重合体、を含有することを特徴とする赤外線レーザー用ポジ型感光性組成物である。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記(a)～(c)を含有することを特徴とする赤外線レーザ用ポジ型感光性組成物。

(a) 光を吸収し熱を発生する物質、

(b) フェノール性水酸基を有するアルカリ水溶液可溶性高分子化合物、

(c) 分子中に炭素数3～20のパーフルオロアルキル基を2又は3個有する(メタ)アクリレート単量体を重合成分とする重合体。

【請求項2】 前記(c)における重合体が、前記

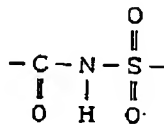
(c)における重合成分と、OH基を有する(メタ)アクリレート単量体との共重合体である請求項1に記載の赤外線レーザ用ポジ型感光性組成物。

【請求項3】 (d) 下記(1)～(3)のうち少なくとも一つを共重合成分として10モル%以上含む共重合体を、更に含有する請求項1又は2に記載の赤外線レーザ用ポジ型感光性組成物。

(1) 1分子中に、窒素原子上に少なくとも一つの酸素原子が結合したスルホンアミド基を有するモノマー

(2) 1分子中に、下記式で表される活性イミノ基を有するモノマー

【化1】



(3) それぞれフェノール性水酸基を有するアクリルアミド、メタクリルアミド、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、又はヒドロキシステレン。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、オフセット印刷マスターとして使用できる画像記録材料に関するものであり、特にコンピュータ等のデジタル信号から直接製版できるいわゆるダイレクト製版用の赤外線レーザ用ポジ型感光性組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】 近年におけるレーザの発展は目ざましく、特に近赤外から赤外に発光領域を持つ固体レーザ・半導体レーザは高出力かつ小型の物が容易に入手できるようになっている。コンピュータ等のデジタルデータから直接製版する際の露光光源として、これらのレーザは非常に有用である。

【0003】 赤外線レーザ用ポジ型平版印刷版材料は、アルカリ水溶液可溶性のバインダー樹脂と、光を吸収し熱を発生するIR染料等とを必須成分とし、IR染料等が、非露光部(画像部)では、バインダー樹脂との相互作用によりバインダー樹脂の溶解性を実質的に低下させる溶解阻止剤として働き、露光部(非画像部)では、発生した熱によりIR染料等とバインダー樹脂との相互作

用が弱まりアルカリ現像液に溶解して平版印刷版を形成する。しかしながら、露光部(非画像部)の溶解性を上げるために、現像液活性の高い現像液を用いると、非露光部(画像部)までもが溶解してしまうという問題があった。

【0004】 このような問題は、赤外線レーザ用ポジ型平版印刷版材料とUV露光により製版するポジ型平版印刷版材料との製版メカニズムの本質的な相違に由来する。すなわち、UV露光により製版するポジ型平版印刷版材料では、アルカリ水溶液可溶性のバインダー樹脂と、オニウム塩やキノンジアジド化合物類とを必須成分とするが、このオニウム塩やキノンジアジド化合物類は、非露光部(画像部)でバインダー樹脂との相互作用により溶解阻止剤として働くだけでなく、露光部(非画像部)では、光によって分解して酸を発生し、溶解促進剤として働くという二つの役割を果たすものである。

【0005】 これに対し、赤外線レーザ用ポジ型平版印刷版材料におけるIR染料等は、非露光部(画像部)の溶解阻止剤として働くのみで、露光部(非画像部)の溶解を促進するものではない。従って、赤外線レーザ用ポジ型平版印刷版材料において、画像のディスクリミネーションをよくするためには、即ち、非露光部と露光部との溶解性の差を出すためには、バインダー樹脂として、あらかじめアルカリ現像液に対する溶解性の高いものを使用せざるを得ず、現像液活性の強い現像液を用いると、非露光部(画像部)までもが溶解してしまう。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、前記従来における問題を解決し、以下の目的を達成することを課題とする。即ち、本発明は、現像液活性の強い現像液を用いても、非露光部(画像部)が溶解され難く、画像のディスクリミネーションを向上でき、かつ、現像ラチチュードの良好なダイレクト製版用の赤外線レーザ用ポジ型感光性組成物を提供することを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】 本発明者等は、鋭意研究を重ねた結果、特定の含フッ素重合体を赤外線レーザ用ポジ型感光性組成物に添加することにより、これから得られたポジ型平版印刷版用原版の感光層が、アルカリ現像液に対して表面難溶性となるにも拘わらず、露光部(非画像部)においては優れた溶解性を有することを見出し、本発明を完成するに至った。前記課題を解決するための手段は、以下の通りである。即ち、

<1> 下記(a)～(c)を含有することを特徴とする赤外線レーザ用ポジ型感光性組成物である。

(a) 光を吸収し熱を発生する物質、(b) フェノール性水酸基を有するアルカリ水溶液可溶性高分子化合物、

(c) 分子中に炭素数3～20のパーフルオロアルキル基を2又は3個有する(メタ)アクリレート単量体を重合成分とする重合体。

<2> 前記(c)における重合体が、前記(c)における重合成分と、OH基を有する(メタ)アクリレート単量体との共重合体である前記<1>に記載の赤外線レーザー用ポジ型感光性組成物である。

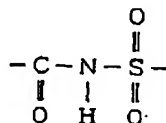
<3> (d) 下記(1)~(3)のうち少なくとも一つを共重合成分として10モル%以上含む共重合体を、更に含有する前記<1>又は<2>に記載の赤外線レーザー用ポジ型感光性組成物である。

(1) 1分子中に、窒素原子上に少なくとも一つの水素原子が結合したスルホンアミド基を有するモノマー

(2) 1分子中に、下記式で表される活性イミノ基を有するモノマー

【0008】

【化2】



【0009】 (3) それぞれフェノール性水酸基を有するアクリルアミド、メタクリルアミド、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、又はヒドロキシステレン。

【0010】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。本発明の赤外線レーザー用ポジ型感光性組成物(以下、単に「感光性組成物」と称することがある)は、(a) 光を吸収し熱を発生する物質、(b) フェノール性水酸基を有するアルカリ水溶液可溶性高分子化合物、(c) 分子中に炭素数3~20のパーフルオロアルキル基を2又は3個有する(メタ)アクリレート単量体を重合成分とする重合体(以下、「含フッ素重合体」と称する)、を含有してなり、更に必要に応じて、その他の成分を含有してなる。

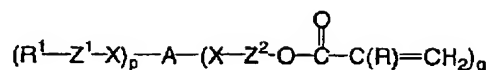
【0011】 [含フッ素重合体] 前記含フッ素重合体は、分子中に炭素数3~20のパーフルオロアルキル基を2又は3個有する(メタ)アクリレート単量体(以下、「含フッ素単量体」と称する)を重合成分としているが、該含フッ素単量体は、炭素数3~20のパーフルオロアルキル基2又は3個が、アクリロイル基又はメタクリロイル基と4価の連結基で結合された単量体であれば、特に制限されるものではない。本発明においては、パーフルオロアルキル基を1個だけしか含まないものや、パーフルオロアルキル基の炭素数が3未満のものは、画像のディスクリミネーションが向上しなくなる場合があり、一方、該炭素数が20を超えると感度が低下する場合がある。

【0012】 前記含フッ素重合体は、下記一般式(I)で表される含フッ素単量体を重合成分とすることが好ましい。

一般式(I)

【0013】

【化3】



【0014】 一般式(I)中、 $\text{R}^1$ は、炭素数3~20のパーフルオロアルキル基を表す。また、 $\text{R}^1$ は、炭素数3~20のパーフルオロアルケニル基を表してもよい。これらは、直鎖状、分岐状、環状、又はそれらを組み合わせたもののいずれでもよく、更に主鎖中に酸素原子が介入したもの、例えば $(\text{CF}_3)_2\text{CFOCF}_2\text{CF}_2$ 等でもよい。

【0015】  $\text{Z}^1$ は、 $-(\text{CH}_2)_n-$ (但し、 $n$ は1~6の整数を表す。)又は下記式で表される基を表す(但し、 $\text{R}^2$ は、水素原子又は炭素数1~10のアルキル基を表す。)。ここで、一般式(I)中、2又は3個含まれている $\text{Z}^1$ は、それぞれ異なる2又は3種の連結基であってもよい。

【0016】

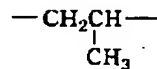
【化4】



【0017】  $\text{Z}^2$ は、 $-(\text{CH}_2)_m-$ (但し、 $m$ は2~6の整数を表す。)又は下記式で表される基を表す。

【0018】

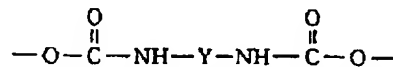
【化5】



【0019】  $\text{R}$ は、水素原子、メチル基、又はハロゲン原子(Cl、Br等)を表す。 $\text{X}$ は、下記式で表される2価の連結基を表す(但し、 $\text{Y}$ は、炭素数が15以下であり、かつ、 $\text{X}$ 基中に占める重量割合が35~65%である2価の連結基を表す。))。

【0020】

【化6】



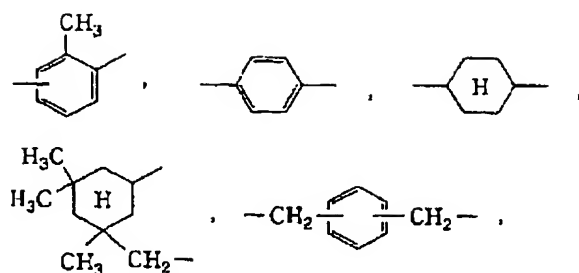
【0021】 ここで、 $\text{Y}$ で表される2価の連結基の代表的なものとしては、以下のものが挙げられる。

【0022】

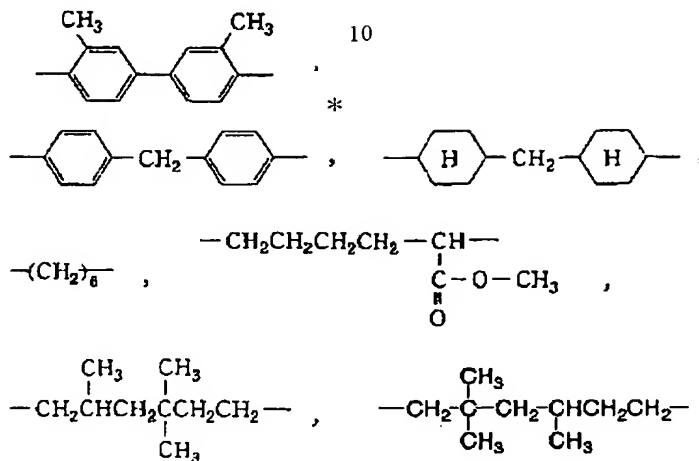
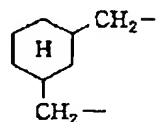
【化7】

5

6

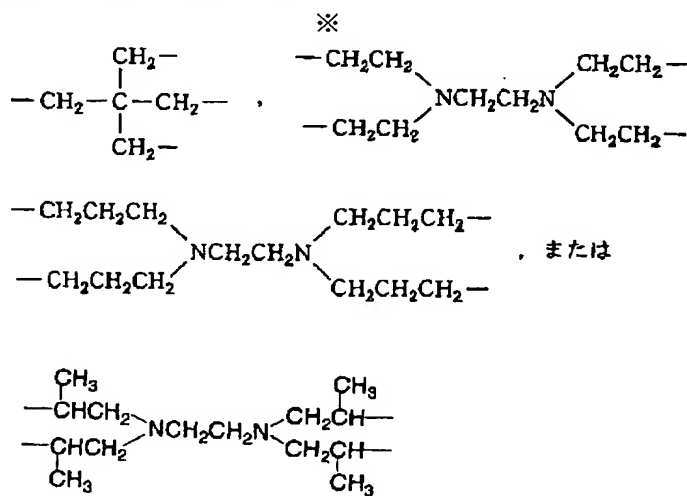


\*【0023】  
【化8】



【0024】p及びqは、 $p+q=4$ を満たす整数である（但し、pは2又は3である）。Aは、下記式で表される4価の連結基を表す。

※【0025】  
【化9】



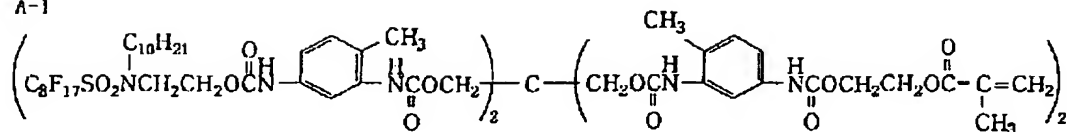
【0026】以下に、前記含フッ素単量体の具体例を挙げるが、本発明は、これらに何ら限定されるものではない。

【0027】  
【化10】

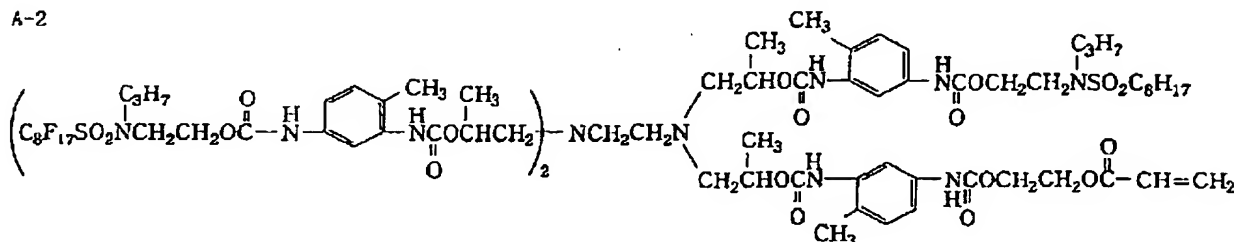
7

8

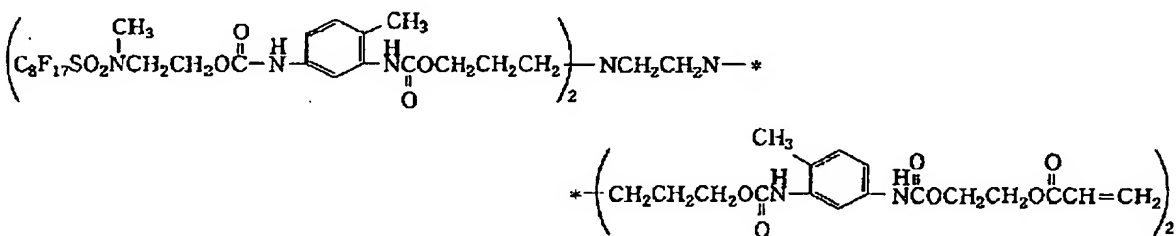
A-1



A-2



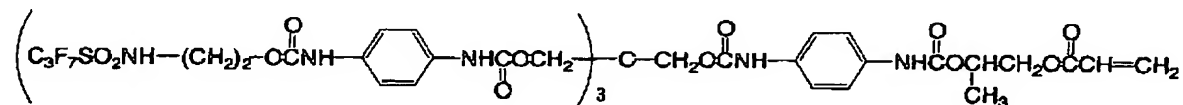
A-3



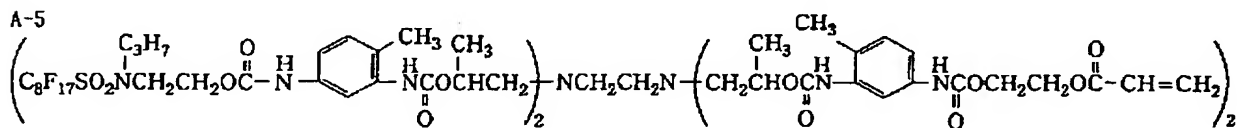
[0028]

\* \* 【化11】

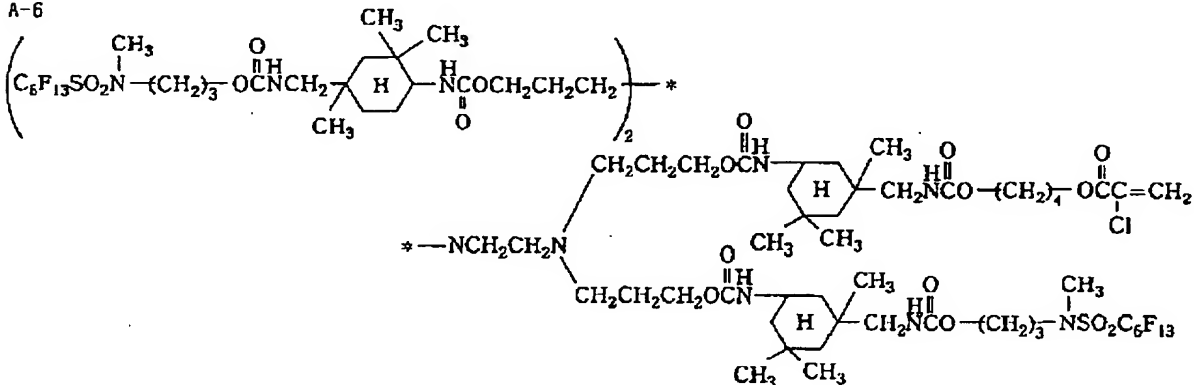
A-4



A-5

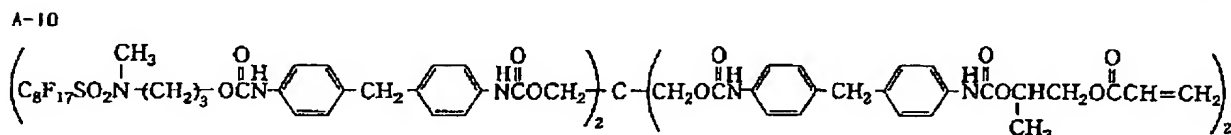
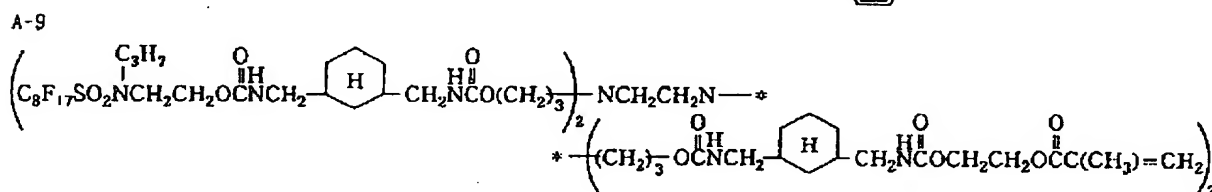
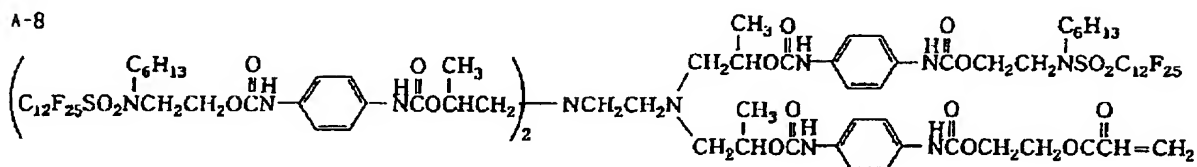
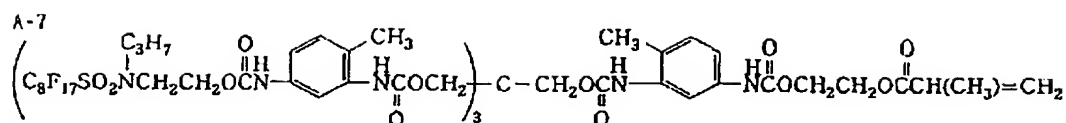


A-6



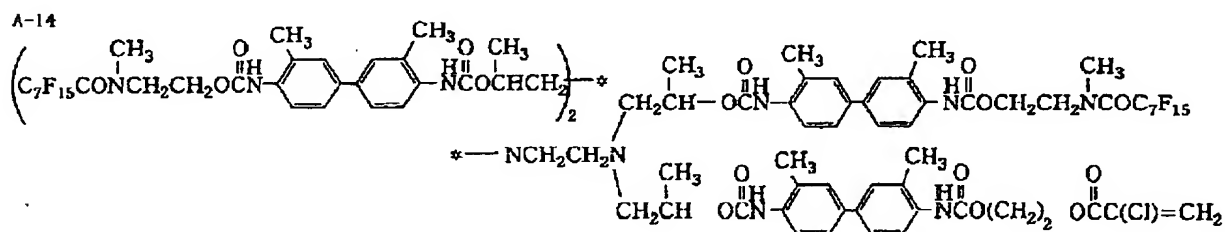
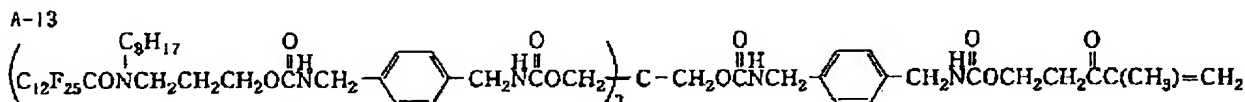
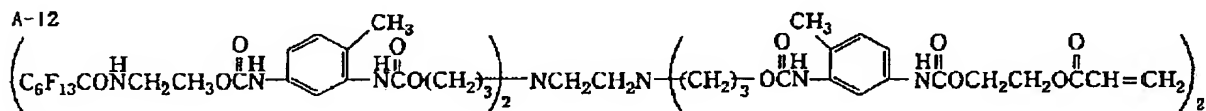
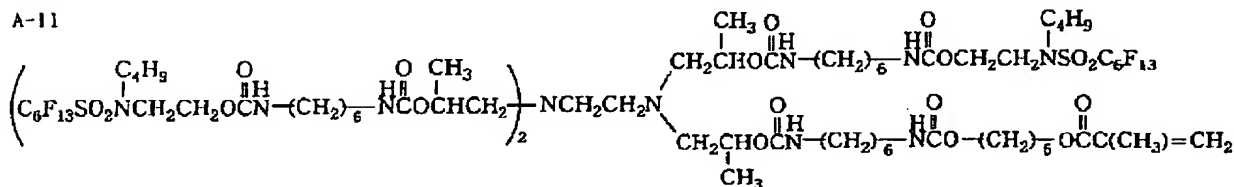
[0029]

【化12】



【0030】

\*20\*【化13】



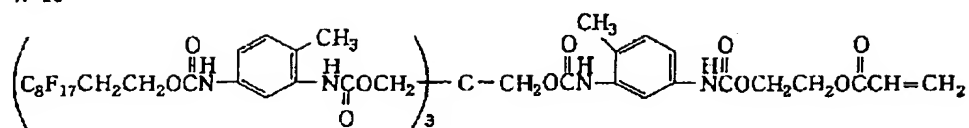
【0031】

【化14】

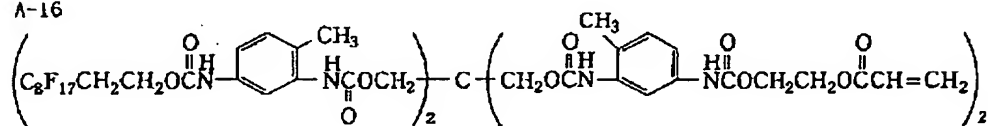
11

12

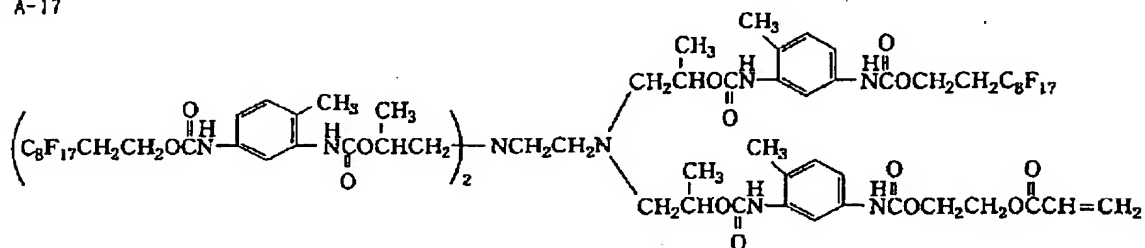
A-15



A-16



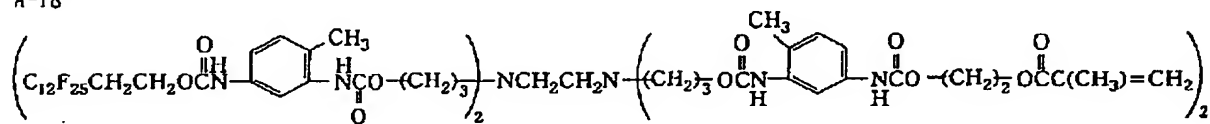
A-17



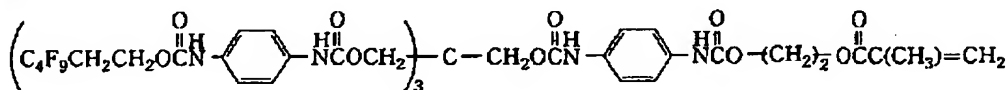
【0032】

\* 20 \* 【化15】

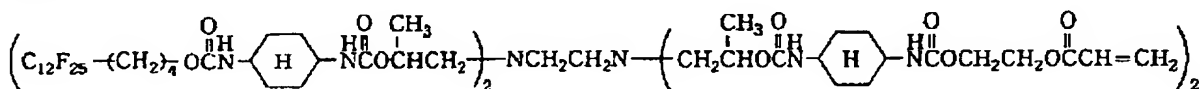
A-18



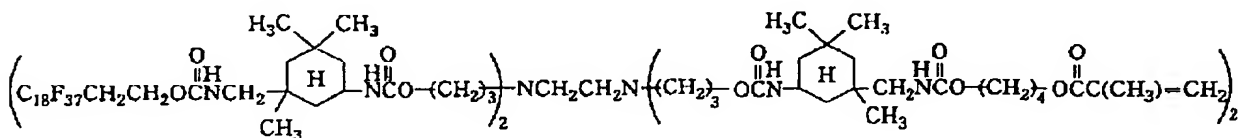
A-19



A-20



A-21



【0033】

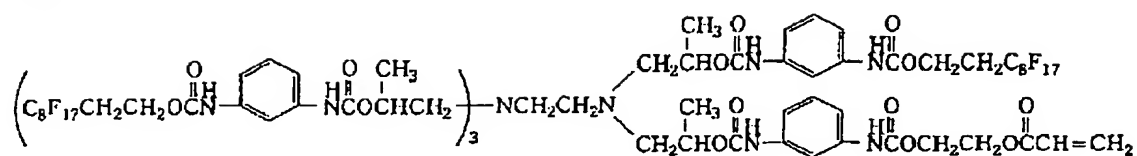
【化16】



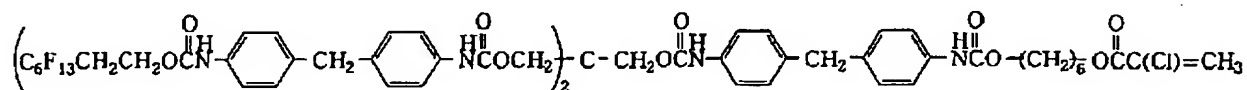
13

14

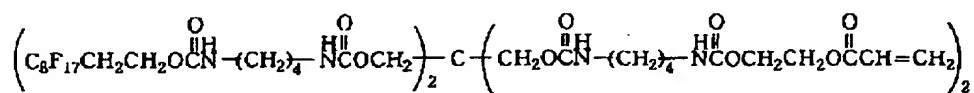
A-22



A-23



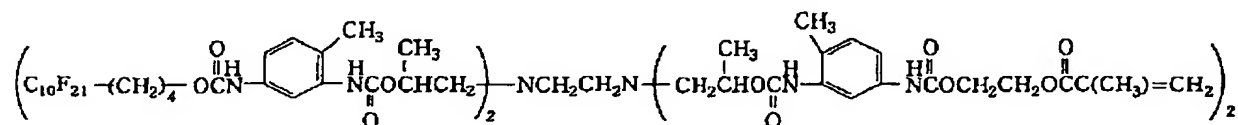
A-24



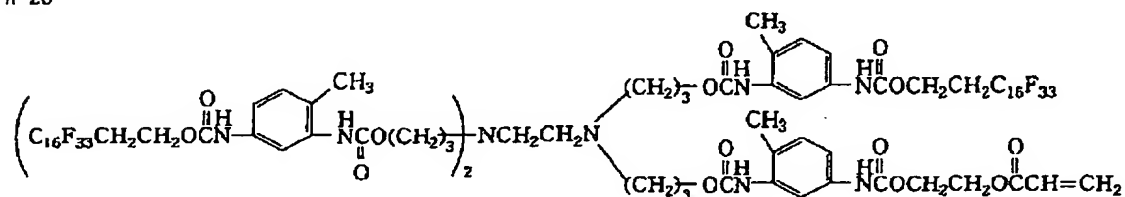
【0034】

\* \* 【化17】

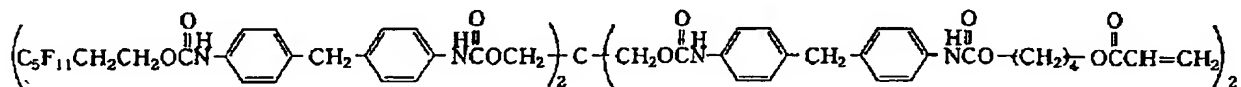
A-25



A-26



A-27



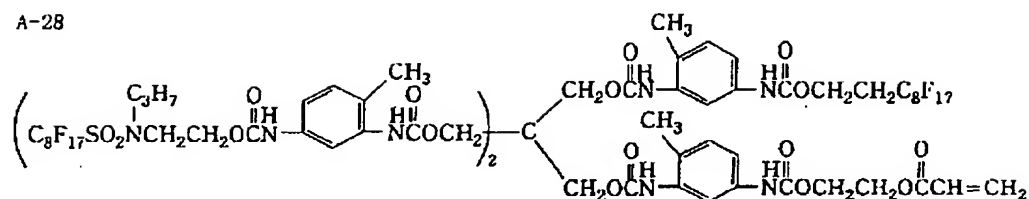
【0035】

【化18】

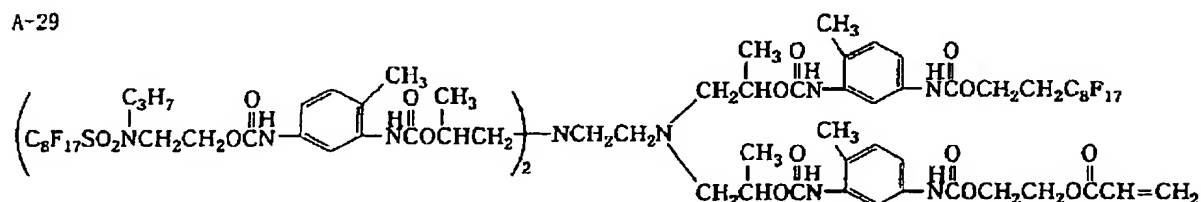
15

16

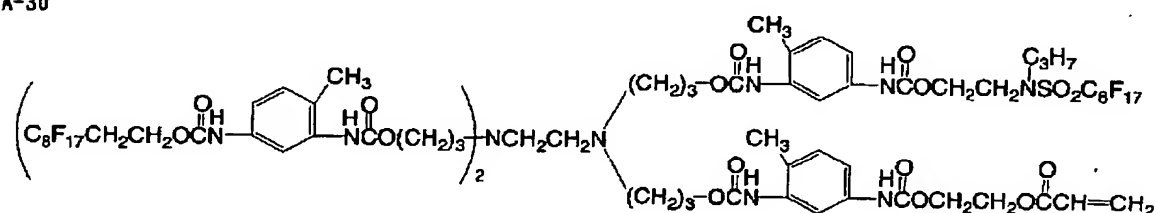
A-28



A-29



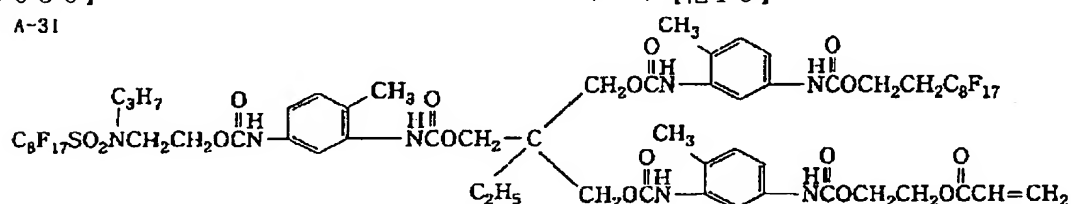
A-30



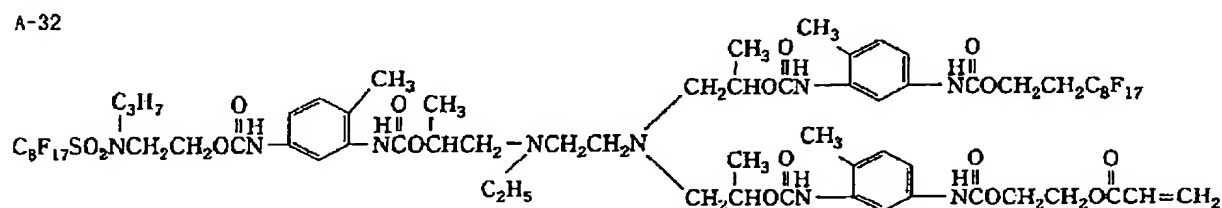
【0036】

\* \* 【化19】

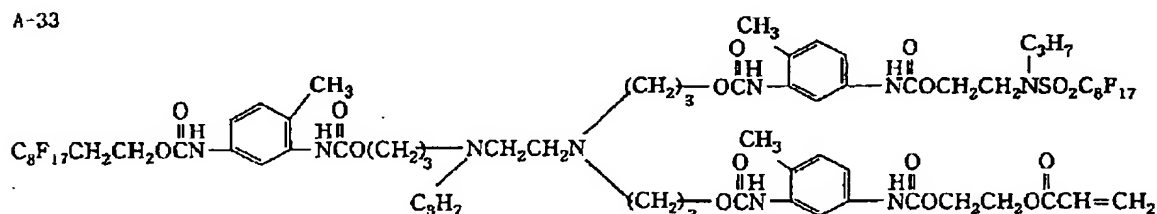
A-31



A-32



A-33



【0037】また、前記含フッ素重合体は、分子中に炭素数3～20のパーフルオロアルキル基を2又は3個有する(メタ)アクリレート単量体と、炭化水素(メタ)アクリレート単量体との共重合体であってもよい。該炭化水素(メタ)アクリレート単量体は、OH基を有するものが好ましい。また、炭化水素系アクリレートと併用してもよい。

【0038】前記炭化水素系アクリレートとしては、アクリロイル基を1個あるいは2個有するものであり、当

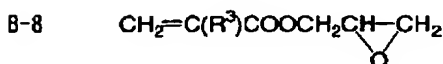
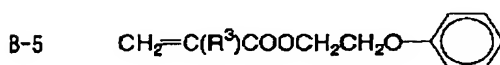
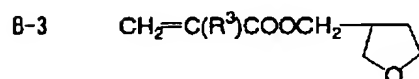
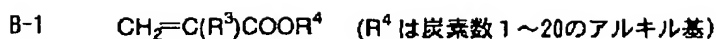
業界で公知のもの(例えば、加藤清視、中原正二著「UV硬化技術入門」(高分子刊行会)の中の、34、35頁の表10、46～48頁の表16、57頁の表20、170～172頁の表60等に記載の化合物)から適宜選択することができ、例えば、以下のもの(B-1～B-8)が挙げられる。これらのうち、B-2が特に好ましく挙げられる。

【0039】

【化20】

17

18



(但し、 $\text{R}^3$  は -H 又は - $\text{CH}_3$  である。)

【0040】前記含フッ素重合体の分子量は、特に限定されるものではないが、重量平均分子量が 3,000~200,000 のものが好ましく、4,000~100,000 のものがより好ましい。また、前記含フッ素重合体の添加量は、感光性組成物全固形分に対して、0.01~10 重量% が好ましく、0.1~5 重量% がより好ましい。

【0041】〔フェノール性水酸基を有するアルカリ水溶液可溶性高分子化合物〕本発明で使用するフェノール性水酸基を有するアルカリ水溶液可溶性高分子化合物（以下、単に「フェノール性水酸基を有する高分子」と称する。）としては、例えば、フェノールホルムアルデヒド樹脂、m-クレゾールホルムアルデヒド樹脂、p-クレゾールホルムアルデヒド樹脂、m-/p-混合クレゾールホルムアルデヒド樹脂、フェノール/クレゾール（m-, p-, 又は m-/p-混合のいずれでもよい）混合ホルムアルデヒド樹脂等のノボラック樹脂が挙げられる。

【0042】これらのフェノール性水酸基を有する高分子は、重量平均分子量が 500~20,000 であり、数平均分子量が 200~10,000 のものが好まし

い。更に、米国特許第 4,123,279 号明細書に記載されているように、t-ブチルフェノールホルムアルデヒド樹脂、オクチルフェノールホルムアルデヒド樹脂のような、炭素数 3~8 のアルキル基を置換基として有するフェノールとホルムアルデヒドとの縮合物を併用してもよい。前記フェノール性水酸基を有する高分子は、1 種単独で使用してもよく、2 種以上を併用してもよい。

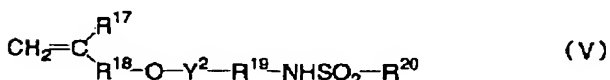
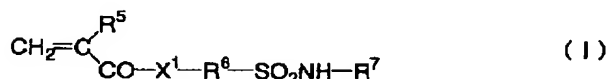
【0043】〔特定の共重合体〕本発明では、前記フェノール性水酸基を有する高分子と、(1) 1 分子中に、窒素原子上に少なくとも一つの水素原子が結合したスルホンアミド基を有するモノマー（以下、「(1) のモノマー」と称する。）、(2) 1 分子中に、前記式で表される活性イミノ基を有するモノマー（以下、「(2) のモノマー」と称する。）、(3) それぞれフェノール性水酸基を有するアクリルアミド、メタクリルアミド、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、又はヒドロキシステレン（以下、「(3) のモノマー」と称する。）のうち少なくとも一つを共重合成分として 10 モル% 以上含む共重合体（以下、「特定の共重合体」と称する。）とを併用するのが好ましい。前記特定の共重合

体は、前記(1)から(3)のうち少なくとも一つを共重合成分として20モル%以上含むものがより好ましい。共重合成分として10モル%より少ないと、フェノール性水酸基を有する高分子との相互作用が不十分となり現像ラチチュードが低下することがある。また、前記特定の共重合体は、前記(1)から(3)のモノマー以外の他の共重合成分(以下、「他の共重合成分」と称する。)を含んでいてもよい。

【0044】前記(1)のモノマーは、1分子中に、窒素原子上に少なくとも一つの水素原子が結合したスルホンアミド基と、重合可能な不飽和結合をそれぞれ一つ以上有する低分子化合物からなるモノマーである。その中でも、アクリロイル基、アリル基、又はビニロキシ基と、置換あるいはモノ置換アミノスルホン基又は置換スルホンイミノ基とを有する低分子化合物が好ましい。このような化合物としては、例えば、下記一般式(Ⅰ)～(Ⅴ)で示される化合物が挙げられる。

【0045】

【化21】



【0046】式中、 $X^1$ 、 $X^2$ は、それぞれ-O-又は-NR<sup>21</sup>-を表す。R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>、R<sup>11</sup>、R<sup>13</sup>及びR<sup>17</sup>は、それぞれ水素原子又は-CH<sub>3</sub>を表す。R<sup>9</sup>、R<sup>10</sup>、R<sup>12</sup>、R<sup>15</sup>及びR<sup>19</sup>は、それぞれ置換基を有していてもよい炭素数1～12のアルキレン基、シクロアルキレン基、アリーレン基又はアラルキレン基を表す。R<sup>7</sup>、R<sup>16</sup>及びR<sup>21</sup>は、水素原子、それぞれ置換基を有していてもよい炭素数1～12のアルキル基、シクロアルキル基、アリール基又はアラルキル基を表す。また、R<sup>10</sup>及びR<sup>20</sup>は、それぞれ置換基を有していてもよい炭素数1～12のアルキル基、シクロアルキル基、アリー

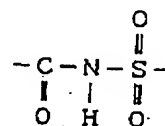
ル基、アラルキル基を示す。R<sup>14</sup>及びR<sup>18</sup>は、それぞれ単結合又は置換基を有していてもよい炭素数1～12のアルキレン基、シクロアルキレン基、アリーレン基又はアラルキレン基を表す。Y<sup>1</sup>及びY<sup>2</sup>は、それぞれ単結合又は-CO-を表す。

【0047】具体的には、m-アミノスルホンルフェニルメタクリレート、N-(p-アミノスルホンルフェニル)メタクリルアミド、N-(p-アミノスルホンルフェニル)アクリルアミド等を好適に使用することができる。

【0048】前記(2)のモノマーは、1分子中に、下記式で表される活性イミノ基と、重合可能な不飽和結合をそれぞれ一つ以上有する低分子化合物からなるモノマーである。

【0049】

【化22】



【0050】このような化合物としては、具体的には、N-(p-トルエンスルホンル)メタクリルイミド、N-(p-トルエンスルホンル)アクリルイミド等を好適に使用することができる。

【0051】前記(3)のモノマーは、それぞれフェノール性水酸基を有するアクリルアミド、メタクリルアミド、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、又はヒドロキシスチレンからなるモノマーである。このような化合物としては、具体的には、N-(4-ヒドロキシフェニル)アクリルアミド、N-(4-ヒドロキシフェニル)メタクリルアミド、o-ヒドロキシフェニルアクリレート、m-ヒドロキシフェニルアクリレート、p-ヒドロキシフェニルアクリレート、o-ヒドロキシフェニルメタクリレート、m-ヒドロキシフェニルメタクリレート、p-ヒドロキシフェニルメタクリレート、o-ヒドロキシスチレン、m-ヒドロキシスチレン、p-ヒドロキシスチレン等を好適に使用することができる。

【0052】前記他の共重合成分としては、例えば、下記(4)～(15)に挙げるモノマーを用いることができる。

(4)例えば、2-ヒドロキシエチルアクリレート又は2-ヒドロキシエチルメタクリレート等の脂肪族水酸基を有するアクリル酸エステル類、及びメタクリル酸エステル類。

(5)アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸ブチル、アクリル酸アミル、アクリル酸ヘキシル、アクリル酸オクチル、アクリル酸ベンジル、アクリル酸-2-クロロエチル、グリシジルアクリレート、N-ジメチルアミノエチルアクリレート等のアルキルアクリレート。

(6) メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸アミル、メタクリル酸ヘキシル、メタクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸ベンジル、メタクリル酸-2-クロロエチル、グリシジルメタクリレート、N-ジメチルアミノエチルメタクリレート等のアルキルメタクリレート。

(7) アクリルアミド、メタクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、N-エチルアクリルアミド、N-ヘキシルメタクリルアミド、N-シクロヘキシルアクリルアミド、N-ヒドロキシエチルアクリルアミド、N-フェニルアクリルアミド、N-ニトロフェニルアクリルアミド、N-エチル-N-フェニルアクリルアミド等のアクリルアミドもしくはメタクリルアミド。

(8) エチルビニルエーテル、2-クロロエチルビニルエーテル、ヒドロキシエチルビニルエーテル、プロピルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、オクチルビニルエーテル、フェニルビニルエーテル等のビニルエーテル類。

【0053】 (9) ビニルアセテート、ビニルクロアセテート、ビニルブチレート、安息香酸ビニル等のビニルエステル類。

(10) スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、メチルスチレン、クロロメチルスチレン等のスチレン類。

(11) メチルビニルケトン、エチルビニルケトン、プロピルビニルケトン、フェニルビニルケトン等のビニルケトン類。

(12) エチレン、プロピレン、イソブチレン、ブタジエン、イソプレン等のオレフィン類。

(13) N-ビニルピロリドン、N-ビニルカルバゾール、4-ビニルピリジン、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等。

(14) マレイミド、N-アクリロイルアクリルアミド、N-アセチルメタクリルアミド、N-プロピオニルメタクリルアミド、N-(p-クロロベンゾイル)メタクリルアミド等の不飽和イミド。

(15) アクリル酸、メタクリル酸、無水マレイン酸、イタコン酸等の不飽和カルボン酸。

【0054】 前記特定の共重合体は、重量平均分子量が2,000以上、数平均分子量が1,000以上のものが好ましく用いられる。更に好ましくは、重量平均分子量が5,000~3,000,000、数平均分子量が2,000~250,000であり、分散度(重量平均分子量/数平均分子量)が1.1~1.10のものである。前記特定の共重合体は、1種単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

【0055】 前記フェノール性水酸基を有する高分子と前記特定の共重合体との配合重量比は50:50から5:95であることが好ましく、40:60から10:90であることがより好ましい。前記フェノール性水酸

基を有する高分子の配合量がこれより多くなると、海島構造が逆転し、耐溶剤性等を改善することができないことがある。逆に、前記共重合体の配合量がこれより多くなると、前記フェノール性水酸基を有する高分子による表面層が薄くなり過ぎ、現像ラチチュードの向上が不十分となることがある。

【0056】 前記フェノール性水酸基を有する高分子と前記特定の共重合体とからなるアルカリ可溶性の高分子化合物は、それぞれ1種類あるいは2種類以上を組み合わせ使用してもよく、感光性組成物全固形分中、30~99重量%、好ましくは40~95重量%、特に好ましくは50~90重量%の添加量で用いられる。アルカリ可溶性の高分子化合物の添加量が30重量%未満であると感光層の耐久性が悪化することがあり、また、99重量%を超えると感度、耐久性の両面で好ましくない。

【0057】 [光を吸収し熱を発生する物質] 本発明において、前記光を吸収し熱を発生する物質としては、種々の顔料又は染料を用いることができる。前記顔料としては、市販の顔料及びカラーインデックス(C.I.)便覧、「最新顔料便覧」(日本顔料技術協会編、1977年刊)、「最新顔料応用技術」(CMC出版、1986年刊)、「印刷インキ技術」CMC出版、1984年刊)に記載されている顔料を用いることができる。

【0058】 前記顔料の種類としては、黒色顔料、黄色顔料、オレンジ色顔料、褐色顔料、赤色顔料、紫色顔料、青色顔料、緑色顔料、蛍光顔料、金属粉顔料、その他、ポリマー結合色素が挙げられる。具体的には、不溶性アゾ顔料、アゾレーキ顔料、縮合アゾ顔料、キレートアゾ顔料、フタロシアニン系顔料、アントラキノン系顔料、ベリレン及びベリノン系顔料、チオインジゴ系顔料、キナクリドン系顔料、ジオキサジン系顔料、イソインドリノン系顔料、キノフタロン系顔料、染付けレーキ顔料、アジン顔料、ニトロソ顔料、ニトロ顔料、天然顔料、蛍光顔料、無機顔料、カーボンブラック等が挙げられる。

【0059】 これら顔料は表面処理をせずに用いてもよく、表面処理を施して用いてもよい。表面処理の方法には樹脂やワックスを表面コートする方法、界面活性剤を付着させる方法、反応性物質(例えば、シランカップリング剤やエポキシ化合物、ポリイソシアネート等)を顔料表面に結合させる方法等が挙げられる。上記の表面処理方法は、「金属石鹸の性質と応用」(幸書房)、「印刷インキ技術」(CMC出版、1984年刊)及び「最新顔料応用技術」(CMC出版、1986年刊)に記載されている。

【0060】 前記顔料の粒径は、0.01~10 $\mu$ mであることが好ましく、0.05~1 $\mu$ mであることがより好ましく、0.1~1 $\mu$ mであることが特に好ましい。前記顔料の粒径が0.01 $\mu$ m未満のときは、分散物の感光層塗布液中での安定性の点で好ましくなく、ま

た、 $10\mu\text{m}$ を超えると感光層の均一性の点で好ましくない。前記顔料を分散する方法としては、インク製造やトナー製造等に用いられる公知の分散技術を使用することができる。分散機としては、超音波分散器、サンドミル、アトライター、パールミル、スーパーミル、ボールミル、インペラー、デスパーザー、KDミル、コロイドミル、ダイナトロン、3本ロールミル、加圧ニーダー等が挙げられる。詳細は、「最新顔料応用技術」(CMC出版、1986年刊)に記載がある。

【0061】前記染料としては、市販の染料及び文献(例えば、「染料便覧」有機合成化学協会編集、昭和45年刊)に記載の公知のものを用いることができる。具体的には、アゾ染料、金属錯塩アゾ染料、ピラゾロンアゾ染料、アントラキノン染料、フタロシアニン染料、カルボニウム染料、キノンイミン染料、メチン染料、シアニン染料等の染料が挙げられる。本発明において、前記顔料又は染料のうち、赤外光、もしくは近赤外光を吸収するものが、赤外光もしくは近赤外光を発光するレーザでの利用に適する点で特に好ましい。

【0062】そのような赤外光、もしくは近赤外光を吸収する顔料としては、カーボンブラックが好適に用いられる。また、赤外光、もしくは近赤外光を吸収する染料としては、例えば、特開昭58-125246号、特開昭59-84356号、特開昭59-202829号、特開昭60-78787号等に記載されているシアニン染料、特開昭58-173696号、特開昭58-181690号、特開昭58-194595号等に記載されているメチン染料、特開昭58-112793号、特開昭58-224793号、特開昭59-48187号、特開昭59-73996号、特開昭60-52940号、特開昭60-63744号等に記載されているナフトキノン染料、特開昭58-112792号等に記載されているスクワリウム色素、英国特許434,875号記載のシアニン染料等が挙げられる。

【0063】また、前記染料として米国特許第5,156,938号に記載の近赤外吸収増感剤も好適に用いられ、また、米国特許第3,881,924号に記載の置換されたアリールベンゾ(チオ)ピリリウム塩、特開昭57-142645号(米国特許第4,327,169号)に記載のトリメチンチアピリリウム塩、特開昭58-181051号、同58-220143号、同59-41363号、同59-84248号、同59-84249号、同59-146063号、同59-146061号に記載されているピリリウム系化合物、特開昭59-216146号に記載のシアニン色素、米国特許第4,283,475号に記載のペンタメチンチオピリリウム塩等や特公平5-13514号、同5-19702号公報に開示されているピリリウム化合物、Epolight III-178、Epolight III-130、Epolight III-125等は特に好ましく用いられ

れる。

【0064】また、前記染料として特に好ましい別の例として、米国特許第4,756,993号明細書中に式(I)、(II)として記載されている近赤外吸収染料が挙げられる。前記顔料又は染料は、感光性組成物全固形分に対し、0.01~50重量%、好ましくは0.1~10重量%、染料の場合特に好ましくは0.5~10重量%、顔料の場合特に好ましくは3.1~10重量%の割合で感光性組成物中に添加することができる。前記顔料又は染料の添加量が0.01重量%未満であると感度が低くなることがあり、また、50重量%を超えると感光層の均一性が失われ、感光層の耐久性が悪くなることがある。前記顔料又は染料は、他の成分と同一の層に添加してもよいし、別の層を設けそこへ添加してもよい。別の層とする場合、熱分解性でありかつ分解しない状態では結着剤の溶解性を実質的に低下させる物質を含む層に隣接する層へ添加するのが好ましい。また、前記顔料又は染料と結着剤は同一の層が好ましいが、別の層でも構わない。

【0065】[その他の成分]本発明の赤外線レーザ用ポジ型感光性組成物は、前記その他の成分として、種々の添加剤を添加することができる。例えば、オニウム塩、キノンジアジド類、芳香族スルホン化合物、芳香族スルホン酸エステル化合物等の熱分解性であり、分解しない状態ではアルカリ水溶液可溶性高分子化合物の溶解性を実質的に低下させる物質を併用することは、非露光部(画像部)の現像液に対する溶解阻止性の向上を図る点で好ましい。

【0066】(オニウム塩)前記オニウム塩としては、ジアゾニウム塩、アンモニウム塩、ホスホニウム塩、ヨードニウム塩、スルホニウム塩、セレノニウム塩、アルソニウム塩等が挙げられる。

【0067】前記オニウム塩として、好適なものとしては、例えば、S. I. Schlesinger, Photogr. Sci. Eng., 18, 387(1974)、T. S. Bal et al, Polymer, 21, 423(1980)、特開平5-158230号公報に記載のジアゾニウム塩、米国特許第4,069,055号、同4,069,056号、特開平3-140140号の明細書に記載のアンモニウム塩、D. C. Necker et al, Macromolecules, 17, 2468(1984)、C. S. Wen et al, Teh, Proc. Conf. Rad. Curin g ASIA, p478 Tokyo, Oct (1988)、米国特許第4,069,055号、同4,069,056号に記載のホスホニウム塩、J. V. Crivello et al, Macromolecules, 10(6), 1307(1977)、Chem. & Eng. News, Nov. 28, p31(1988)、欧州特許第104,143号、米国特許第339,049号、同第410,201号、特開平2-150848号、特開平2-296514号に記載のヨードニウム塩、J. V. Crivello et al, Polymer J. 17, 73(1985)、J. V. Crivello et al, J. Org. Chem., 43, 3055(1978)、W. R. Watt et al, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 22, 1789(1984)、J. V. Crivello

et al. Polymer Bull., 14, 279 (1985)、J. V. Crivello et al. Macromolecules, 14(5), 1141(1981)、J. V. Crivello et al. J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 17, 2877 (1979)、欧州特許第370,693号、同233,567号、同297,443号、同297,442号、米国特許第4,933,377号、同3,902,114号、同410,201号、同339,049号、同4,760,013号、同4,734,444号、同2,833,827号、独国特許第2,904,626号、同3,604,580号、同3,604,581号に記載のスルホニウム塩、J. V. Crivello et al. Macromolecules, 10(6), 1307 (1977)、J. V. Crivello et al. J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 17, 1047(1979)に記載のセレニウム塩、C. S. Wen et al. Teh, Proc. Conf. Rad. Curing ASIA, p478 Tokyo, Oct (1988)に記載のアルソニウム塩等が挙げられる。前記オニウム塩のうち、ジアソニウム塩が特に好ましく挙げられる。また、特に好適なジアソニウム塩としては、特開平5-158230号公報に記載のものが挙げられる。

【0068】(キノンジアジド類)前記キノンジアジド類のうち、 $\alpha$ -キノンジアジド化合物が特に好ましく挙げられる。前記 $\alpha$ -キノンジアジド化合物は、少なくとも1個の $\alpha$ -キノンジアジド基を有する化合物で、熱分解によりアルカリ可溶性を増すものであり、種々の構造の化合物を用いることができる。つまり、 $\alpha$ -キノンジアジドは熱分解により結着剤の溶解抑制能を失うことと、 $\alpha$ -キノンジアジド自身がアルカリ可溶性の物質に変化することの両方の効果により感材系の溶解性を助ける。

【0069】前記 $\alpha$ -キノンジアジド化合物としては、例えば、J. コーサー著「ライターセンシティブ・システムズ」(John Wiley & Sons, Inc.)第339~352頁に記載の化合物が挙げられる、特に種々の芳香族ポリヒドロキシ化合物あるいは芳香族アミノ化合物と反応させた $\alpha$ -キノンジアジドのスルホン酸エステル又はスルホン酸アミドが好ましく挙げられる。また、特公昭43-28403号公報に記載されているベンゾキノン(1,2)-ジアジドスルホン酸クロライド又はナフトキノン(1,2)-ジアジド-5-スルホン酸クロライドとピロガロールアセトン樹脂とのエステル、米国特許第3,046,120号及び同第3,188,210号に記載されているベンゾキノン(1,2)-ジアジドスルホン酸クロライド又はナフトキノン(1,2)-ジアジド-5-スルホン酸クロライドとフェノールホルムアルデヒド樹脂とのエステルも好ましく挙げられる。

【0070】更に、ナフトキノン(1,2)-ジアジド-4-スルホン酸クロライドとフェノールホルムアルデヒド樹脂あるいはクレゾールホルムアルデヒド樹脂とのエステル、ナフトキノン(1,2)-ジアジド-4-スルホン酸クロライドとピロガロールアセトン樹脂とのエステルも好ましく挙げられる。その他の有用な

$\alpha$ -キノンジアジド化合物としては、数多くの特許に報告され知られている。例えば、特開昭47-5303号、特開昭48-63802号、特開昭48-63803号、特開昭48-96575号、特開昭49-38701号、特開昭48-13354号、特公昭41-11222号、特公昭45-9610号、特公昭49-17481号、米国特許第2,797,213号、同第3,454,400号、同第3,544,323号、同第3,573,917号、同第3,674,495号、同第3,785,825号、英国特許第1,227,602号、同第1,251,345号、同第1,267,005号、同第1,329,888号、同第1,330,932号、ドイツ特許第854,890号等の各明細書中に記載されているものが挙げられる。

【0071】前記 $\alpha$ -キノンジアジド化合物の添加量は、好ましくは感光性組成物全固形分に対し、1~50重量%、更に好ましくは5~30重量%、特に好ましくは10~30重量%の範囲である。これらの化合物は、1種単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

【0072】前記オニウム塩の対イオンとしては、四フッ化ホウ酸、六フッ化リン酸、トリイソプロピルナフタレンスルホン酸、5-ニトロ $\alpha$ -トルエンスルホン酸、5-スルホサリチル酸、2,5-ジメチルベンゼンスルホン酸、2,4,6-トリメチルベンゼンスルホン酸、2-ニトロベンゼンスルホン酸、3-クロロベンゼンスルホン酸、3-ブロモベンゼンスルホン酸、2-フルオロカブリンナフタレンスルホン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸、1-ナフトール-5-スルホン酸、2-メトキシ-4-ヒドロキシ-5-ベンゾイルベンゼンスルホン酸、パラトルエンスルホン酸等が挙げられる。これらの中でも、特に六フッ化リン酸、トリイソプロピルナフタレンスルホン酸や2,5-ジメチルベンゼンスルホン酸のごときアルキル芳香族スルホン酸が好ましく挙げられる。

【0073】前記 $\alpha$ -キノンジアジド化合物以外の添加剤の添加量は、好ましくは1~50重量%、更に好ましくは5~30重量%、特に好ましくは10~30重量%である。前記添加剤と結着剤は、同一層へ含有させることが好ましい。

【0074】また、前記その他の成分として、感度を向上させる目的で、環状酸無水物類、フェノール類、有機酸類を添加することもできる。

(環状酸無水物)前記環状酸無水物としては、米国特許第4,115,128号明細書に記載されている無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、3,6-エンドオキシ $\Delta^4$ -テトラヒドロ無水フタル酸、テトラクロル無水フタル酸、無水マレイン酸、クロル無水マレイン酸、 $\alpha$ -フェニル無水マレイン酸、無水コハク酸、無水ピロメリット酸等が挙げられる。

【0075】(フェノール類)前記フェノール類としては、ビスフェノールA、p-ニトロフェノール、p-エトキシフェノール、2,4,4'-トリヒドロキシベン

ゾフェノン、2, 3, 4-トリヒドロキシベンゾフェノン、4-ヒドロキシベンゾフェノン、4, 4', 4"-トリヒドロキシトリフェニルメタン、4, 4', 3", 4"-テトラヒドロキシ-3, 5, 3', 5'-テトラメチルトリフェニルメタン等が挙げられる。

【0076】(有機酸類) 前記有機酸類としては、特開昭60-88942号、特開平2-96755号公報等に記載されている、スルホン酸類、スルフィン酸類、アルキル硫酸類、ホスホン酸類、リン酸エステル類及びカルボン酸類等が挙げられる。具体的には、p-トルエンスルホン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸、p-トルエンスルフィン酸、エチル硫酸、フェニルホスホン酸、フェニルホスフィン酸、リン酸フェニル、リン酸ジフェニル、安息香酸、イソフタル酸、アジピン酸、p-トルイル酸、3, 4-ジメトキシ安息香酸、フタル酸、テレフタル酸、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸、エルカ酸、ラウリン酸、n-ウンデカン酸、アスコルビン酸等が挙げられる。前記環状酸無水物、フェノール類及び有機酸類の感光性組成物全固形分中に占める割合は、0.05~20重量%が好ましく、0.1~15重量%がより好ましく、0.1~10重量%が特に好ましい。

【0077】(界面活性剤) また、本発明の感光性組成物中には、現像条件に対する処理の安定性を広げるため、特開昭62-251740号公報や特開平3-208514号公報に記載されているような非イオン界面活性剤、特開昭59-121044号公報、特開平4-13149号公報に記載されているような両性界面活性剤を添加することができる。非イオン界面活性剤の具体例としては、ソルビタントリステアレート、ソルビタンモノパルミテート、ソルビタントリオレート、ステアリン酸モノグリセリド、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル等が挙げられる。両性界面活性剤の具体例としては、アルキルジ(アミノエチル)グリシン、アルキルポリアミノエチルグリシン塩酸塩、2-アルキル-N-カルボキシエチル-N-ヒドロキシエチルイミダゾリニウムベタインやN-テトラデシル-N, N-ベタイン型(例えば、商品名「アモーゲンK」：第一工業(株)製)等が挙げられる。前記非イオン界面活性剤及び両性界面活性剤の感光性組成物全固形分中に占める割合は、0.05~15重量%が好ましく、0.1~5重量%がより好ましい。

【0078】(焼き出し剤) 本発明の感光性組成物中には、露光による加熱後直ちに可視像を得るための焼き出し剤や、画像着色剤としての染料や顔料を加えることができる。焼き出し剤としては、露光による加熱によって酸を放出する化合物(光酸放出剤)と塩を形成し得る有機染料の組合せが代表として挙げられる。具体的には、特開昭50-36209号、同53-8128号の各公報に記載されているo-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸ハロゲンと塩形成性有機染料の組合せや、特開昭53-36223号、同54-74728号、同60-3626号、同61-143748

号、同61-151644号及び同63-58440号の各公報に記載されているトリハロメチル化合物と塩形成性有機染料の組合せが挙げられる。前記トリハロメチル化合物としては、オキサゾール系化合物とトリアジン系化合物とがあり、どちらも経時安定性に優れ、明瞭な焼き出し画像を与える。

【0079】(画像着色剤) 前記画像着色剤としては、前述の塩形成性有機染料以外に他の染料を用いることができる。塩形成性有機染料を含めて、好適な染料として油性染料と塩基性染料が挙げられる。具体的には、オイルイエロー#101、オイルイエロー#103、オイルピンク#312、オイルグリーンBG、オイルブルーBOS、オイルブルー#603、オイルブラックBY、オイルブラックBS、オイルブラックT-505(以上オリエン化学工業(株)製)、ビクトリアピュアブルー、クリスタルバイオレット(CI42555)、メチルバイオレット(CI42535)、エチルバイオレット、ローダミンB(CI145170B)、マラカイトグリーン(CI42000)、メチレンブルー(CI52015)等が挙げられる。また、特開昭62-293247号公報に記載されている染料は特に好ましい。これらの染料は、感光性組成物全固形分に対し、0.01~10重量%、好ましくは0.1~3重量%の割合で感光性組成物中に添加することができる。

【0080】(可塑剤) 本発明の感光性組成物中には、更に必要に応じて、塗膜の柔軟性等を付与するために可塑剤が加えられる。具体的には、ブチルフタリル、ポリエチレングリコール、クエン酸トリブチル、フタル酸ジエチル、フタル酸ジブチル、フタル酸ジヘキシル、フタル酸ジオクチル、リン酸トリクレジル、リン酸トリブチル、リン酸トリオクチル、オレイン酸テトラヒドロフルフリル、アクリル酸又はメタクリル酸のオリゴマー及びポリマー等が挙げられる。

【0081】[平版印刷版用原版] 本発明の赤外線レーザー用ポジ型感光性組成物は、平版印刷版用原版の材料として好ましく用いられる。以下、平版印刷版用原版について詳しく説明する。前記平版印刷版用原版は、支持体上に、前記感光性組成物を塗布してなる感光層を有し、更に必要に応じて、その他の層を有してなる。

【0082】(感光層) 前記感光層は、通常、前記感光性組成物を適当な溶媒に溶かして、適当な支持体上に塗布することにより形成することができる。前記溶媒としては、特に限定されないが、例えば、エチレンジクロライド、シクロヘキサノン、メチルエチルケトン、メタノール、エタノール、プロパノール、エチレングリコールモノメチルエーテル、1-メトキシ-2-プロパノール、2-メトキシエチルアセテート、1-メトキシ-2-プロピルアセテート、ジメトキシエタン、乳酸メチル、乳酸エチル、N, N-ジメチルアセトアミド、N, N-ジメチルホルムアミド、テトラメチルウレア、N-



メチルピロリドン、ジメチルスルホキシド、スルホラン、γ-ブチロラクトン、トルエン等が挙げられる。これらの溶媒は単独あるいは混合して使用される。溶媒中の前記感光性組成物（添加剤を含む全固形分）の濃度は、好ましくは1～50重量%である。また塗布、乾燥後に得られる支持体上の塗布量（固形分）は、用途によって異なるが、感光性印刷版についていえば、一般的に0.5～5.0 g/m<sup>2</sup> が好ましい。

【0083】支持体上に塗布する方法としては、種々の方法を用いることができるが、例えば、バーコーター塗布、回転塗布、スプレー塗布、カーテン塗布、ディップ塗布、エアナイフ塗布、ブレード塗布、ロール塗布等が挙げられる。塗布量が少なくなるとつれて、見かけの感度は大きくなるが、感光膜の皮膜特性は低下する。前記感光層中には、塗布性を良化するための界面活性剤、例えば、特開昭62-170950号公報に記載されているようなフッ素系界面活性剤を添加することができる。好ましい添加量は、感光層全固形分に対して0.01～1重量%が好ましく、0.05～0.5重量%がより好ましい。

【0084】（支持体）前記支持体としては、寸度的に安定な板状物が挙げられ、例えば、紙、プラスチック（例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン等）がラミネートされた紙、金属板（例えば、アルミニウム、亜鉛、銅等）、プラスチックフィルム（例えば、二酢酸セルロース、三酢酸セルロース、プロピオン酸セルロース、酪酸セルロース、酢酸酪酸セルロース、硝酸セルロース、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリプロピレン、ポリカーボネート、ポリビニルアセタール等）、上記のごとき金属がラミネート、もしくは蒸着された紙、もしくはプラスチックフィルム等が挙げられる。

【0085】前記支持体としては、ポリエステルフィルム又はアルミニウム板が好ましく、その中でも寸法安定性がよく、比較的安価であるアルミニウム板は特に好ましい。好適なアルミニウム板は、純アルミニウム板及びアルミニウムを主成分とし、微量の異元素を含む合金板であり、更にアルミニウムがラミネートもしくは蒸着されたプラスチックフィルムでもよい。アルミニウム合金に含まれる異元素には、ケイ素、鉄、マンガン、銅、マグネシウム、クロム、亜鉛、ビスマス、ニッケル、チタン等がある。合金中の異元素の含有量は、10重量%以下である。本発明において特に好適なアルミニウムは、純アルミニウムであるが、完全に純粋なアルミニウムは精錬技術上製造が困難であるので、僅かに異元素を含有するものでもよい。このように本発明に適用されるアルミニウム板は、その組成が特定されるものではなく、従来より公知公用の素材のアルミニウム板を適宜に利用することができる。本発明で用いられるアルミニウム板の厚みは、0.1～0.6 mm程度であり、0.15～

0.4 mmが好ましく、0.2～0.3 mmがより好ましい。

【0086】アルミニウム板を粗面化するに先立ち、所望により、表面の圧延油を除去するための、例えば、界面活性剤、有機溶剤、アルカリ性水溶液等による脱脂処理が行われる。アルミニウム板の表面の粗面化処理は、種々の方法により行われるが、例えば、機械的に粗面化する方法、電気化学的に表面を溶解粗面化する方法及び化学的に表面を選択溶解させる方法により行われる。機械的方法としては、ボール研磨法、ブラシ研磨法、ブラスト研磨法、バフ研磨法等の公知の方法を用いることができる。また、電気化学的な粗面化法としては、塩酸又は硝酸電解液中で交流又は直流により行う方法がある。また、特開昭54-63902号公報に開示されているように両者を組み合わせた方法も利用することができる。この様に粗面化されたアルミニウム板は、必要に応じてアルカリエッチング処理及び中和処理された後、所望により表面の保水性や耐摩耗性を高めるために陽極酸化処理が施される。アルミニウム板の陽極酸化処理に用いられる電解質としては、多孔質酸化皮膜を形成する種々の電解質の使用が可能で、一般的には硫酸、リン酸、蔞酸、クロム酸あるいはそれらの混酸が用いられる。それらの電解質の濃度は電解質の種類によって適宜決められる。

【0087】陽極酸化の処理条件は用いる電解質により種々変わるので一概に特定し得ないが、一般的には電解質の濃度が1～80重量%溶液、液温は5～70℃、電流密度5～60 A/dm<sup>2</sup>、電圧1～100 V、電解時間10秒～5分の範囲であれば適当である。陽極酸化皮膜の量は1.0 g/m<sup>2</sup> より少ないと耐刷性が不十分であったり、平版印刷版用原版の非画像部に傷が付く易くなって、印刷時に傷の部分にインキが付着するいわゆる「傷汚れ」が生じ易くなる。陽極酸化処理を施された後、アルミニウム表面は必要により親水化処理が施される。前記親水化処理としては、米国特許第2,714,066号、同第3,181,461号、第3,280,734号及び第3,902,734号に開示されているようなアルカリ金属シリケート（例えば、ケイ酸ナトリウム水溶液）法がある。この方法においては、支持体がケイ酸ナトリウム水溶液で浸漬処理されるか又は電解処理される。他に特公昭36-22063号公報に開示されているフッ化ジルコン酸カリウム及び米国特許第3,276,868号、同第4,153,461号、同第4,689,272号に開示されているようなポリビニルホスホン酸で処理する方法等が用いられる。

【0088】（その他の層）前記平版印刷版用原版は、支持体上に、感光層を設けたものであるが、前記その他の層として、その間に下塗層を設けることができる。下塗層を形成する成分としては、種々の有機化合物が用いられ、例えば、カルボキシメチルセルロース、デキストリン、アラビアガム、2-アミノエチルホスホン酸等の

アミノ基を有するホスホン酸類、置換基を有してもよいフェニルホスホン酸、ナフチルホスホン酸、アルキルホスホン酸、グリセロホスホン酸、メチレンジホスホン酸及びエチレンジホスホン酸等の有機ホスホン酸、置換基を有してもよいフェニルリン酸、ナフチルリン酸、アルキルリン酸及びグリセロリン酸等の有機リン酸、置換基を有してもよいフェニルホスフィン酸、ナフチルホスフィン酸、アルキルホスフィン酸及びグリセロホスフィン酸等の有機ホスフィン酸、グリシンやβ-アラニン等のアミノ酸類、及びトリエタノールアミンの塩酸塩等のヒドロキシ基を有するアミンの塩酸塩等が挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

【0089】前記下塗層は、以下の方法で形成することができる。即ち、水又はメタノール、エタノール、メチルエチルケトン等の有機溶剤もしくはそれらの混合溶剤に前記有機化合物を溶解させた溶液をアルミニウム板上に塗布、乾燥して設ける方法と、水又はメタノール、エタノール、メチルエチルケトン等の有機溶剤もしくはそれらの混合溶剤に前記有機化合物を溶解させた溶液に、アルミニウム板を浸漬して上記化合物を吸着させ、その後、水等によって洗浄、乾燥して下塗層を形成することができる。

【0090】前者の方法では、前記有機化合物の0.005～10重量%の濃度の溶液を種々の方法で塗布することができる。また、後者の方法では、溶液の濃度は0.01～20重量%、好ましくは0.05～5重量%であり、浸漬温度は20～90℃、好ましくは25～50℃であり、浸漬時間は0.1秒～20分、好ましくは2秒～1分である。これに用いる溶液は、アンモニア、トリエチルアミン、水酸化カリウム等の塩基性物質や、塩酸、リン酸等の酸性物質によりpH1～12の範囲に調整することもできる。また、平版印刷版用原版の調子再現性改良のために黄色染料を添加することもできる。前記下塗層の被覆量は、2～200mg/m<sup>2</sup>が好ましく、5～100mg/m<sup>2</sup>がより好ましい。前記被覆量が2mg/m<sup>2</sup>よりも少ないと、十分な耐刮性能が得られないことがある。また、前記被覆量が200mg/m<sup>2</sup>より大きくても同様である。

【0091】〔像露光〕前記平版印刷版用原版は、通常、像露光、現像処理が施される。像露光に用いられる活性光線の光源としては、例えば、水銀灯、メタルハライドランプ、キセノンランプ、ケミカルランプ、カーボンアーク灯等がある。放射線としては、電子線、X線、イオンビーム、遠赤外線等がある。またg線、i線、Deep-UV光、高密度エネルギービーム（レーザービーム）も使用される。レーザービームとしてはヘリウム・ネオンレーザー、アルゴンレーザー、クリプトンレーザー、ヘリウム・カドミウムレーザー、KrFエキシマレーザー等が挙げられる。これらの中でも、近赤外から赤

外領域に発光波長を持つ光源が好ましく、固体レーザー、半導体レーザーが特に好ましい。

【0092】〔現像処理〕前記現像処理に用いられる現像液及び補充液としては、従来より知られているアルカリ水溶液を使用することができる。例えば、ケイ酸ナトリウム、同カリウム、第3リン酸ナトリウム、同カリウム、同アンモニウム、第2リン酸ナトリウム、同カリウム、同アンモニウム、炭酸ナトリウム、同カリウム、同アンモニウム、炭酸水素ナトリウム、同カリウム、同アンモニウム、ほう酸ナトリウム、同カリウム、同アンモニウム、水酸化ナトリウム、同アンモニウム、同カリウム及び同リチウム等の無機アルカリ塩が挙げられる。また、モノメチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、モノエチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、モノイソプロピルアミン、ジイソプロピルアミン、トリエチルアミン、n-ブチルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、モノイソプロパノールアミン、ジイソプロパノールアミン、エチレンイミン、エチレンジアミン、ピリジン等の有機アルカリ剤も挙げられる。これらのアルカリ剤は、1種単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。これらのアルカリ剤の中で特に好ましい現像液は、ケイ酸ナトリウム、ケイ酸カリウム等のケイ酸塩水溶液である。その理由は、ケイ酸塩の成分である酸化珪素SiO<sub>2</sub>とアルカリ金属酸化物M<sub>2</sub>Oとの比率と濃度によって現像性の調節が可能となるためであり、例えば、特開昭54-62004号公報、特公昭57-7427号に記載されているようなアルカリ金属ケイ酸塩が有効に用いられる。

【0093】更に、自動現像機を用いて現像する場合には、現像液よりもアルカリ強度の高い水溶液（補充液）を現像液に加えることによって、長時間現像タンク中の現像液を交換することなく、多量のPS版を処理できることが知られている。現像液及び補充液には、現像性の促進や抑制、現像カスの分散及び印刷版画像部の親インキ性を高める目的で、必要に応じて種々の界面活性剤や有機溶剤を添加することができる。好ましい界面活性剤としては、アニオン系、カチオン系、ノニオン系及び両性界面活性剤が挙げられる。更に、現像液及び補充液には、必要に応じて、ヒドロキノン、レゾルシン、亜硫酸、亜硫酸水素酸等の無機酸のナトリウム塩、カリウム塩等の還元剤、更に有機カルボン酸、消泡剤、硬水軟化剤を加えることもできる。前記現像液及び補充液を用いて現像処理された印刷版は、水洗水、界面活性剤等を含むリンス液、アラビアガムや澱粉誘導体を含む不感脂化液で後処理される。前記平版印刷版用原版の後処理としては、これらの処理を種々組み合わせて用いることができる。

【0094】近年、製版・印刷業界では製版作業の合理化及び標準化のため、印刷版用の自動現像機が広く用い

られている。この自動現像機は、一般に現像部と後処理部からなり、印刷版を搬送する装置と各処理液槽及びスプレー装置からなり、露光済みの印刷版を水平に搬送しながら、ポンプで汲み上げた各処理液をスプレーノズルから吹き付けて現像処理するものである。また、最近では処理液が満たされた処理液槽中に液中ガイドロール等によって印刷版を浸漬搬送させて処理する方法も知られている。このような自動処理においては、各処理液に処理量や稼働時間等に応じて補充液を補充しながら処理することができる。また、実質的に未使用の処理液で処理する

【0095】画像露光し、現像し、水洗及び／又はリンス及び／又はガム引きして得られた平版印刷版に不必要な画像部（例えば、原画フィルムのフィルムエッジ跡等）がある場合には、その不必要な画像部の消去が行なわれる。このような消去は、例えば特公平2-13293号公報に記載されているような消去液を不必要画像部に塗布し、そのまま所定の時間放置したのちに水洗することにより行なう方法が好ましいが、特開平59-174842号公報に記載されているようなオブティカルファイバーで導かれた活性光線を不必要画像部に照射したのち現像する方法も利用することができる。

【0096】以上のようにして得られた平版印刷版は、所望により不感脂化ガムを塗布したのち、印刷工程に供することができるが、より一層の高耐刷力の平版印刷版としたい場合にはバーニング処理が施される。平版印刷版をバーニングする場合には、バーニング前に特公昭61-2518号、同55-28062号、特開昭62-31859号、同61-159655号の各公報に記載されているような整面液で処理することが好ましい。その方法としては、整面液を浸み込ませたスポンジや脱脂綿にて、平版印刷版上に塗布するか、整面液を満たしたバット中に印刷版を浸漬して塗布する方法や、自動コーターによる塗布等が適用される。また、塗布した後でスキージ、あるいは、スキージローラーで、その塗布量を均一にすることは、より好ましい結果を与える。

【0097】前記整面液の塗布量は、一般に0.03～0.8g/m<sup>2</sup>（乾燥重量）が適当である。前記整面液が塗布された平版印刷版は、必要であれば乾燥された後、バーニングプロセッサ（例えば、富士写真フィルム（株）より販売されているバーニングプロセッサ：「BP-1300」）等で高温に加熱される。この場合の加熱温度及び時間は、画像を形成している成分の種類にもよるが、180～300℃の範囲で1～20分の範囲が好ましい。

【0098】バーニング処理された平版印刷版は、必要に応じて適宜、水洗、ガム引き等の従来より行なわれている処理を施すことができるが、水溶性高分子化合物等を含有する整面液が使用された場合にはガム引き等のいわゆる不感脂化処理を省略することができる。この様

な処理によって得られた平版印刷版はオフセット印刷機等にかけて、多数枚の印刷に用いられる。

【0099】

【実施例】以下、本発明の実施例を説明するが、本発明は、これらの実施例に何ら限定されるものではない。

【0100】（実施例1）

<含フッ素重合体1の合成> 攪拌装置、コンデンサー、温度性を備えたガラスフラスコに、前記【化19】に示した含フッ素単量体（A-31）30重量部、メチルメタクリレート20重量部、ヒドロキシエチルメタクリレート10重量部、i-ブチルメタクリレート15重量部、及びメチルイソブチルケトン150重量部を仕込み、窒素ガス導入下、還流下に重合開始剤としてアゾビスイソブチロニトリル0.4重量部と連鎖移動剤としてラウリルメルカプタン0.3重量部とを添加した後、7時間還流し重合を完結させ、含フッ素重合体1を合成した。ゲルパーミエーションクロマトグラフ（GPC）によるポリスチレン換算分子量は、M<sub>n</sub>=10,000であった。

【0101】<特定の共重合体1の合成> 攪拌機、冷却管及び滴下ロートを備えた500ml三ツロフラスコにメタクリル酸31.0g（0.36モル）、クロロギ酸エチル39.1g（0.36モル）及びアセトニトリル200mlを入れ、氷水浴で冷却しながら混合物を攪拌した。この混合物にトリエチルアミン36.4g（0.36モル）を約1時間かけて滴下ロートにより滴下した。滴下終了後、氷水浴をとり去り、室温下で30分間混合物を攪拌した。

【0102】この反応混合物に、p-アミノベンゼンスルホンアミド51.7g（0.30モル）を加え、油浴にて70℃に温めながら混合物を1時間攪拌した。反応終了後、この混合物を水1リットルにこの水を攪拌しながら投入し、30分間得られた混合物を攪拌した。この混合物をろ過して析出物を取り出し、これを水500mlでスラリーにした後、このスラリーをろ過し、得られた固体を乾燥することによりN-（p-アミノスルホンルフェニル）メタクリルアミドの白色固体が得られた（収量46.9g）。

【0103】次に、攪拌機、冷却管及び滴下ロートを備えた200ml三ツロフラスコに、得られたN-（p-アミノスルホンルフェニル）メタクリルアミド4.61g（0.0192モル）、メタクリル酸エチル2.94g（0.0258モル）、アクリロニトリル0.80g（0.015モル）及びN,N-ジメチルアセトアミド20gを入れ、湯水浴により65℃に加熱しながら混合物を攪拌した。この混合物に「V-65」（和光純薬（株）製）0.15gを加え、65℃に保ちながら窒素気流下2時間混合物を攪拌した。この反応混合物に、更にN-（p-アミノスルホンルフェニル）メタクリルアミド4.61g、メタクリル酸エチル2.94g、アク

35

リロニトリル0.80g、N、N-ジメチルアセトアミド及び「V-65」0.15gの混合物を2時間かけて滴下ロートにより滴下した。滴下終了後更に65℃で2時間得られた混合物を攪拌した。反応終了後メタノール40gを混合物に加え、冷却し、得られた混合物を水2リットルにこの水を攪拌しながら投入し、30分混合物を攪拌した後、析出物をろ過により取り出し、乾燥することにより15gの白色固体を得た。ゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより、この特定の共重合体1の重量平均分子量(ポリスチレン標準)を測定したところ53,000であった。

【0104】<基板の作製>厚み0.3mmのアルミニウム板(材質1050)をトリクロロエチレンで洗浄し\*

下塗り液

β-アラニン	0.5g
メタノール	95g
水	5g

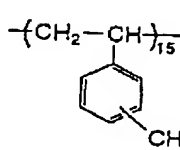
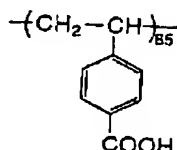
【0106】更に、珪酸ナトリウム2.5重量%水溶液で30℃で10秒処理し、下記下塗り液を塗布し、塗膜※

下塗り液

下記式の化合物	0.3g
メタノール	100g
水	1g

【0107】

★ ★【化23】



分子量2.8万

【0108】次に、以下の感光液1を調製した。得られ30☆版用原版を得た。  
た基板を支持体として、この感光液1を塗布量が1.8g/m<sup>2</sup>になるよう塗布して感光層を形成し、平版印刷☆

【0109】

感光液1

含フッ素重合体1	0.01g
特定の共重合体1	0.75g
m, p-クレゾールノボラック	0.25g
(m, p比=6/4、重量平均分子量3,500、未反応クレゾール0.5重量%含有)	
p-トルエンスルホン酸	0.003g
テトラヒドロ無水フタル酸	0.03g
シアニン染料A(下記構造)	0.017g
ビクトリアピュアブルーBOHの対イオンを1-ナフタレンスルホン酸アニオンにした染料	0.015g
メガファックF-177	0.05g
(大日本インキ化学工業(株)製、フッ素系界面活性剤)	
γ-ブチラクトン	10g
メチルエチルケトン	10g
1-メトキシ-2-プロパノール	1g

【0110】

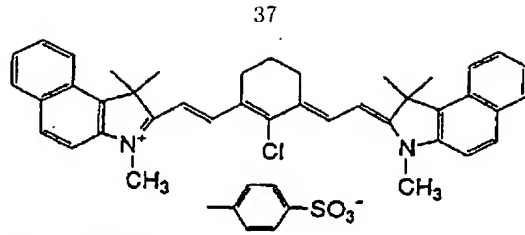
【化24】

36

\*で脱脂した後、ナイロンブラシと400メッシュのパミュー水懸濁液を用いこの表面を砂目立てし、水でよく洗浄した。この板を45℃の2.5%水酸化ナトリウム水溶液に9秒間浸漬してエッチングを行い、水洗後、更に2.0%硝酸に20秒間浸漬し、水洗した。この時の砂目立て表面のエッチング量は約3g/m<sup>2</sup>であった。次に、この板を7%硫酸を電解液として電流密度15A/dm<sup>2</sup>で3g/m<sup>2</sup>の直流陽極酸化被膜を設けた後、水洗し、乾燥し、更に、下記下塗り液を塗布し、塗膜を90℃で1分乾燥した。乾燥後の塗膜の塗布量は10mg/m<sup>2</sup>であった。

【0105】

※を80℃で15秒間乾燥し基板を得た。乾燥後の塗膜の被覆量は15mg/m<sup>2</sup>であった。



シアニン染料A

【0111】得られた平版印刷版用原版について、感度の測定と、アルカリ現像液に対する感光層の膜強度の評価を、以下のように行った。

【0112】(感度の測定)得られた平版印刷版用原版を、出力500mW、波長830nm、ビーム径17μm(1/e<sup>2</sup>)の半導体レーザを用いて主走査速度5m/秒にて露光した後、富士写真フイルム(株)製現像液、DP-4、リンス液FR-3(1:7希釈)を仕込んだ自動現像機(富士写真フイルム(株)製:「PSプロセッサ900VR」)を用いて現像した。その際、DP-4は1:6~1:10で希釈したものを使用し、その現像液にて得られた非画像部の線幅を測定し、その線幅に相当するレーザの照射エネルギーを求めて、これを感度とした。この結果を表1に示す。尚、照射エネルギー量が小さい程、感度がよいことを意味し、DP-4(1:6希釈)における感度とDP-4(1:10希釈)における感度との差が小さい程、現像ラチチュードが良好であることを意味している。

【0113】(感光層の膜強度の評価)得られた平版印刷版用原版を露光せずに、富士写真フイルム(株)製現像液、DP-4、リンス液FR-3(1:7希釈)を仕込んだ自動現像機(富士写真フイルム(株)製:「PSプロセッサ900VR」)を用いて現像した。その際、DP-4は1:6~1:10で希釈したものを使用した。得られたベタ画像の反射濃度をMacbeth RD914型反射濃度計(Kollmorgen社製)で測定した。この結果を表1に示す。尚、反射濃度が高い程、感光層の膜強度が高く、感光層の表面が現像液に浸されていないことを意味している。

【0114】(実施例2)実施例1において、含フッ素重合体1の含有量を0.01gから0.05gに代えて感光液1を調製した外は、実施例1と同様に平版印刷版用原版を製造し、同様に性能を評価した。この結果を表1に示す。

【0115】(比較例1)実施例1において、含フッ素重合体1を全く含有せずに感光液1を調製した外は、実施例1と同様に平版印刷版用原版を製造し、同様に性能を評価した。この結果を表1に示す。

【0116】

【表1】

	DP-4希釈比	感度(mJ/cm <sup>2</sup> )	ベタ濃度
実施例1	1 : 10	120	0.80
	1 : 9	110	0.80
	1 : 8	110	0.80
	1 : 7	110	0.75
	1 : 6	110	0.70
実施例2	1 : 10	120	0.80
	1 : 9	110	0.80
	1 : 8	110	0.80
	1 : 7	110	0.77
	1 : 6	110	0.75
比較例1	1 : 10	120	0.80
	1 : 9	110	0.79
	1 : 8	110	0.75
	1 : 7	110	0.70
	1 : 6	110	0.62

【0117】表1の結果から、実施例1及び2では、DP-4(1:6希釈)における感度とDP-4(1:10希釈)における感度との差が小さく、現像ラチチュードが良好であることがわかる。また、実施例1及び2では、現像液活性の高いDP-4(1:6希釈)で現像した場合でも、ベタ画像の反射濃度が高く、感光層の表面が現像液に浸され難い(表面難溶性である)ことがわかる。一方、比較例1では、実施例1及び2と同様な感度を得られ、現像ラチチュードは良好であったが、現像液活性の高いDP-4(1:6希釈)で現像した場合に、ベタ画像の反射濃度が低く、感光層の膜強度に劣ることがわかる。

【0118】

【発明の効果】本発明によれば、現像液活性の強い現像液を用いても、非露光部(画像部)が溶解され難く、画像のディスクリミネーションを向上でき、かつ、現像ラチチュードの良好なダイレクト製版用の赤外線レーザ用ポジ型感光性組成物を提供することができる。

フロントページの続き

Fターム(参考) 2H025 AA04 AB03 AC08 AD03 CB06  
CB14 CB15 CB17 CB28 CB41  
CB45 CB52 CC11  
2H114 AA06 BA01 DA52 DA53 DA59